

FORMATION OF SILICON OXIDE FILM

Patent Number: JP3286531
Publication date: 1991-12-17
Inventor(s): OOTA TOMOHIRO; others: 02
Applicant(s): KAWASAKI STEEL CORP
Requested Patent: ☐ JP3286531
Application Number: JP19900088057 19900402
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/316
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To improve a film-formation speed and a film quality by a method wherein, when an organic silane compound and ozone are supplied to the inside of a container which has housed a substrate and a silicon oxide film is formed on the substrate, the substrate is heated and the substrate is irradiated with ultraviolet rays.

CONSTITUTION:It is preferable that an organic silane compound is an organic silane compound provided with an alkoxy group. It is preferable to execute this method in the following manner: a silicon oxide film is formed on a substrate; after that, the supply of the organic silane compound to the inside of a container is stopped; while ozone is being supplied, the substrate is heated and the substrate is irradiated with ultraviolet rays; and the silicon oxide film is annealed. In addition, it is preferable to execute the method in the following manner: the silicon oxide film is formed on the substrate; the substrate is once taken out from the container; after that, the substrate is housed again in the container; while ozone is being supplied to the inside of the container, the substrate is heated and irradiated with the ultraviolet rays; and the silicon oxide film is annealed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-286531

⑬ Int. Cl.⁵
H 01 L 21/316

識別記号 庁内整理番号
X 6940-4M

⑭ 公開 平成3年(1991)12月17日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑮ 発明の名称 シリコン酸化膜の形成方法

⑯ 特 願 平2-88057

⑰ 出 願 平2(1990)4月2日

⑱ 発 明 者 太 田 与 洋 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑲ 発 明 者 宮 崎 善 久 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑲ 発 明 者 大 塚 研 一 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑳ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
㉑ 代 理 人 弁理士 渡 辺 望 稔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン酸化膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板を収納した容器内に有機シラン化合物とオゾンとを供給して該基板にシリコン酸化膜を形成するに際し、該基板を加熱すると共に、該基板に紫外線を照射することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

(2) 前記有機シラン化合物がアルコキシル基を有する有機シラン化合物である請求項1に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

(3) 請求項1または2に記載の方法によって基板にシリコン酸化膜を形成し、その後、前記容器内への有機シラン化合物の供給を停止し、オゾンは供給しながら、該基板を加熱すると共に該基板に紫外線を照射し、該シリコン酸化膜をアニールすることを特徴とするシリコン酸化

膜の形成方法。

(4) 請求項1または2に記載の方法によって基板にシリコン酸化膜を形成し、一旦該基板を容器から取出した後、該基板を再び該容器内に収納し、該容器内にオゾンを供給しながら、該基板を加熱すると共に該基板に紫外線を照射し、該シリコン酸化膜をアニールすることを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、シリコンウェハー等の基板上へのシリコン酸化膜の形成方法に関する。本発明の方法は、光CVD法に属する。

<従来の技術>

半導体装置の製造には、配線層形成の工程が含まれている。そして、配線層の周囲および層間には、漏電を防ぐために絶縁層が形成され

る。このような絶縁層として、シリコン酸化膜が多用されており、その形成方法としては、CVD法、PVD法、SOI法等が知られている。

シリコン酸化膜の形成方法のうち、CVD法が最も一般的な方法であり、実用化されているCVD法には、下記のような方法がある（「超LSI材料プロセスの基礎」、オーム社、伊藤監修、岸野著を参照のこと）。

- ① $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$ ：常圧CVD法
- ② $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$ ：プラズマCVD法
- ③ TEOS （テトラエトキシシラン） $-\text{O}_2$ ：減圧CVD法

①の方法は、シリコン酸化膜の形成が速やかに行なわれるが、配線層と配線層の間の充填形状がオーバーハング形状を呈し易く、従って、ホール部にボイドが発生し易く、それが原因で歩留まりの低下をきたす。

②の方法では、オーバーハングは改善されたが、側壁部の膜厚が小さくなる傾向が見られる

なるパーティクルの発生が著しい。従って、さらに微細な構造が求められる半導体製造プロセスには、この方法は必ずしも適合するものではない。

また、別に、液体状のオルガノシリコンを基板上に塗布することによってあらかじめ基板上に膜を形成しておき、それを処理室内に搬入してオゾンを含むガスにさらしながら紫外線を照射して SiO_2 の膜を形成する方法が、特開昭63-248710号公報に開示されている。

しかし、この方法によると、反応は最表面では十分進行するが、膜の厚み方向深部では反応が十分に進行せず、そのために、形成された膜の緻密さが不十分であった。

さらに最近、ここで述べた欠点を克服する方法として、オゾンと、有機シラン化合物に分類され、アルコキシシランの一種である TEOS とを用いる常圧でのCVD法によるシリコン酸化膜の形成方法が注目を集めて来ている。この方法では、オーバーハング防止、側壁の薄膜

ため、側壁部の絶縁性に問題をきたすことが多い。すなわち、ステップカバリッジが、アスペクト比が上がるに伴って悪くなる傾向にある。

方法③は、①と②の欠点を克服した方法であるが、成膜温度が 740°C 付近であり、①の 450°C 、②の 400°C に比較して高く、 A_2 配線以降の工程には使用できないという欠点がある。

そこで、これらの従来のCVD技術の問題点を克服するべく、光照射を利用する方法が提案された。

たとえば、 SiH_4 材料に限定した改良法として、オゾンを添加した SiH_4 ガスに可視な短い波長の光を照射して成膜速度を向上させる方法が、特開平1-129420号公報に開示されている。しかし、この方法も SiH_4 を材料として使っているために、前記①、②の問題点であるオーバーハングなどは、著しく改善されるとはいえず、また膜質の低下の原因に

化防止、低温成膜（成膜温度 450°C 以下）が達成され、前記先行技術の欠点は克服されている。

<発明が解決しようとする課題>

上記の如く、シリコン酸化膜、特に層間絶縁膜の形成方法として、ステップカバリッジの良好さ、成膜温度の観点から、オゾン- TEOS 常圧CVD法が注目されてきている。特に、デザインルールが $0.8\mu\text{m}$ 以下になる4MDRAM以上のメモリーでは、実用化が検討されている。

しかし、このオゾン- TEOS 常圧CVD法によって形成されるシリコン酸化膜にも、下記のような欠点があり、そのために、単独では層間絶縁膜として使われるとは考えられない。

①成膜速度が遅い。通常の条件では $0.2\mu\text{m}/\text{分}$ である。

メモリーの高密度化と同時に基板の大口径化が進行しており、一枚一枚の基板を順次処理す

る方法(枚様化)が装置の主流になってきている。このとき、従来の多数枚を同時に処理するバッチ式に匹敵するスループットを確保するためには、成膜速度の大幅な向上が必要である。

②クラックが発生する。

残留応力が通常 $(2 \sim 5) \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 圧縮であるために、膜厚 $1.2 \mu\text{m}$ 以上でクラックが発生する。また、アルミニウムなどの配線パターンに直付けすると、金属とシリコン酸化膜の両方にクラックが入る。

③アスペクト比が 0.5 以上の場合、横方向配線間にボイドあるいは緻密性の悪い領域が発生する傾向がある。

④絶縁耐圧が $5 \sim 6 \text{ MV/cm}$ であり、熱酸化膜に比較して $(3 \sim 4) \text{ MV/cm}$ 小さい。

本発明は、ここで述べたオゾン-TEOS常圧CVD法によって形成されるシリコン酸化膜の特性(ステップカバリッジの良好さ)を生かしつつ、この方法の現状での問題点である成膜

形成されたシリコン酸化膜が絶縁耐圧性に劣ることなど、シリコン酸化膜の膜質に関わる特性を検討したところ、その原因は、結局は、シリコン酸化膜が緻密に形成できていないことによることが判明した。シリコン酸化膜が緻密でないことは、シリコン酸化膜の元素分析によって明らかとなった。すなわち、シリコン酸化膜中に、多い場合は 1% 近くまで炭素や水素が含有されており、これは、オゾン-TEOS反応が完全に最終ポイントまで反応が進んでいないことによると考えられた。

これらの事実より、成膜速度をさらに向上させ、膜質の向上を図るには、最終的に反応を効率よく終了させればよいことが明らかとなった。そして、反応を効率的に行わせるには、以下の2点に注意を払えばよいのである。

①装置に導入したTEOSを完全にオゾンと反応させる、すなわち分解反応効率を上げる。

②オゾン-TEOSの反応により、一個の

速度および膜質を改良する技術を提供しようとするものである。

<課題を解決するための手段>

発明者らは、オゾン-TEOS常圧CVD法によって形成されるシリコン酸化膜のステップカバリッジの良好さを活かしつつ、LSIに欠かせない層間絶縁膜への応用についての可能性について様々な検討を加えてきた。特に、成膜速度に関しては、現状では高々 $0.2 \mu\text{m/分}$ であるため、今後のLSI製造装置の主流になる枚様式装置でバッチ式装置と同等水準のスループットを維持するためには、約 $2 \sim 5$ 倍の成膜速度とする必要があり、改善の必要性を痛感した。

また、オゾン-TEOS常圧CVD法によって基板上にシリコン酸化膜を厚く堆積すると、そのシリコン酸化膜にクラックが入り、ALの配線層の上に直付けするとALの配線層及びシリコン酸化膜に同時にクラックが入ることや、

Siに結合する4個のエトキシ基($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)からすべてのエチル基(C_2H_5)あるいはエトキシ基($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)を脱離させ、気相で安定な化合物にして排ガスとしてチャンバーから取り除き、これらのシリコン酸化膜中への取り込みを極力少なくする。

本発明は、このようなオゾン-TEOS反応の効率化を実現させる方法であって、基板を収納した容器内に有機シラン化合物とオゾンとを供給して該基板にシリコン酸化膜を形成するに際し、該基板を加熱すると共に、該基板に紫外線を照射することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法を提供するものである。

前記有機シラン化合物は、アルコキシシランを有する有機シラン化合物であるのがよい。

また、前記の方法によって基板にシリコン酸化膜を形成した後、前記容器内への有機シラン化合物の供給を停止し、オゾンは供給しながら、該基板を加熱すると共に該基板に紫外線を照射し、該シリコン酸化膜をアニールするのが

よい。

さらに、前記の方法によって基板にシリコン酸化膜を形成し、一旦該基板を容器から取出した後、該基板を再び該容器内に収納し、該容器内にオゾン进行供給しながら、該基板を加熱すると共に該基板に紫外線を照射し、該シリコン酸化膜をアニールするのがよい。

以下に、本発明を詳細に説明する。

はじめに、従来のオゾン-TEOS常圧CVD法および本発明法によるシリコン酸化膜の形成原理とその際の反応速度について述べる。

TEOSは、化学式では $Si(OCH_3)_4$ と表される。この化合物とオゾン(O_3)の反応でシリコン酸化膜(SiO_2)が形成するメカニズムはまだ十分には知られていないが、TEOSと酸素の混合ガスの熱分解には740℃が必要であるが、オゾン-TEOS反応ではシリコン酸化膜の成長温度が400℃付近であることを考えると、オゾンの熱分解によって酸素原子が生成し、その酸素原子が

を仮定すると、

$$\begin{aligned} d[O]/dt &= k_1[O_3][M] \\ &\quad - k_2[O][O_3] \\ &\quad - k_3[O][O_3][M] \\ &\quad - k_4[O][O][M] \end{aligned} \quad (7)$$

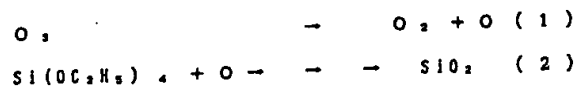
が成立すると考えることができる。ここで、右辺の第4項は、濃度の小さい酸素原子濃度の2乗に第三体の濃度を乗じたものであるために、他項に比較して小さいと考えることができるので、これを無視すると、

$$\begin{aligned} [O] &= (k_1[O_3][M]) \\ &\quad / (k_2[O_3] + k_4[O][M]) \end{aligned} \quad (8)$$

が誘導される。

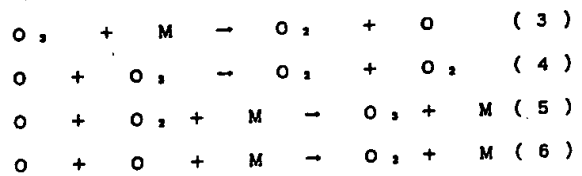
この式(8)から、酸素分子で希釈されたオゾンガスの中の酸素原子の濃度を高く維持するためには、①オゾン濃度を高くする、②式(8)の右辺の分子を大きくするという手段が考えられる。そして、②を実現するには、オ

TEOSを攻撃して分解する、すなわち下式(1)、(2)に従って反応が進むと考えられる。



このように考察すると、式(1)、(2)に示した反応を効率よくかつ最終ポイントまで反応を進めるためには、気相中あるいは基板成長表面に酸素原子の濃度を高く維持すればよいことがわかる。

ここで、オゾンが酸素ガス中に混在するときの熱分解によるオゾン分解反応と再結合反応を式(3)~(6)に示す。



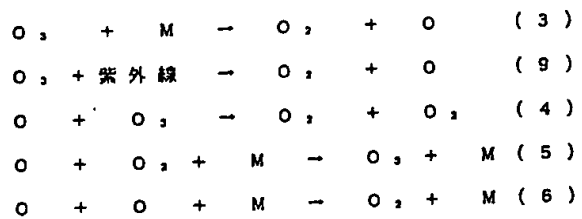
但し、上式中Mは第三体である。

ここで、酸素原子濃度($[O]$ 、以下 $[]$ は特定化学種の濃度を表す)に関して定常状態

ゾンの熱分解反応に加え、他のオゾンの分解プロセスを加えればよいことになる。

本発明は、この観点からオゾン-TEOS常圧CVD法の改良を図ったものである。すなわち、安定的にオゾンを分解して酸素原子濃度を高濃度に維持するためには、酸素分子で希釈されたオゾンガス中にオゾン分解作用を有する紫外線を照射し、光定常状態(photostationary state)を作り出せば良い。

それにより、前記式(3)~(6)に式(9)が加わった反応系が成立する。



ここで、酸素原子に関して定常状態を仮定すると、

$$\begin{aligned}
 d[O] / dt &= k_1 [O_3] [M] \\
 &+ k_2 [O_3] \\
 &- k_3 [O] [O_3] \\
 &- k_4 [O] [O_3] [M] \\
 &- k_5 [O] [O] [M] \\
 &\quad (10)
 \end{aligned}$$

が成立すると考えることができる。ここで、右辺の第5項は、濃度の小さい酸素原子濃度の2乗に第三体の濃度を乗じたものであるために、他項に比較して小さいと考えることができるので、これを無視すると、

$$\begin{aligned}
 [O] &= (k_1 [O_3] [M] + k_2 [O_3]) \\
 &/ (k_3 [O_3] + k_4 [O_3] [M]) \\
 &\quad (11)
 \end{aligned}$$

が誘導される。

式(8)と式(11)を比較すると明らかなように、紫外線を照射することにより、定常状態下の酸素原子濃度は $(k_1 [O_3] [M] + k_2 [O_3]) / k_3 [O_3] [M]$ 倍高くなることになる。そして、これが、本発明法の有利さを裏

ここで、 $k_2 = I_0 \times \sigma \times \Phi$ となる。ただし、 I_0 は光子密度、 σ は吸収断面積、 Φ は素反応(9)の量子収率である。

オゾンの紫外線による分解反応(素反応(9))の量子収率が1であることはよく知られている(H. Okabe、既出)。また、光プロセス用の低圧水銀ランプの光子密度は $10^{14} \sim 10^{15}$ 個/cm²・sec であるから、 $k_2 = 11 \sim 110$ sec⁻¹ になる。もちろん、光を集光すると、もっと光子密度を上昇させることができ、 $k_2 = 1000$ sec⁻¹ 程度にまで達せしめることも可能である。

一方、純粋な熱分解反応式(3)の反応速度定数 k_3 は、文献によれば、

$$\begin{aligned}
 7.65 \times 10^{-12} \exp(-24000/RT) \\
 \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}
 \end{aligned}$$

である(S.W. BENSON, "FOUNDATION OF CHEMICAL KINETICS", WILEY, 1960, NEW YORK)。これは2分子反応であるが、反応を1気圧下で行わせた場合、オゾンの分解の擬単分子分解反応は、

付ける理論的根拠である。

さらに、反応速度の点について、説明を補充する。

紫外線照射による光分解速度を見積るには、まず、オゾンの吸収スペクトル及び吸収係数を知る必要がある。

第1図は、波長200～300nm間のオゾンの吸収スペクトルを示したものである。なお、第1図は、文献(H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules, Wiley, New York, 1978, p239)より引用したものである。第1図によると、オゾンは200～300nmに強い吸収を持っているので、仮に紫外線光源として低圧水銀灯を使い、253.7nmの発光を用いたとすると、この波長位置における吸収係数は、第1図より $120 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (baseは10)である。この単位を変更して吸収断面積表示にすると、 $\sigma = 1.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ となることがわかる。

k_2 とその温度でのガス単位体積中に含まれる分子の数との積で表される。それを $k \cdot k_2$ とし、各温度で計算した $k \cdot k_2$ を表1に示した。

表 1
1気圧酸素ガス中でのオゾンの
熱分解速度定数 ($k \cdot k_2$)

反 応 温 度 (℃)	擬単分子分解反応速度定数 (sec ⁻¹)
50	9.91 × 10 ⁻⁶
100	0.0013
150	0.053
200	0.96
250	10.0
300	68.6
350	342
400	1340
450	4300
500	11900

この表1から明らかなように、オゾンの分解反応は温度依存性が極めて大きい。従って、反応温度を高めることで、反応速度は著しく上昇する。しかし、シリコン酸化膜形成時、反応系の温度を無条件に上昇させることはできない。また、通常のオゾン-TEOS常圧CVD

D法では、基板部のみを加熱するいわゆるコールドウオール型のCVD装置を用いているため、ガス温度が所定の温度に上がりきっておらず、実際のCVDチャンパー中での反応速度は、表1に示した各温度での反応速度定数によるものよりもかなり小さいと考えられる。

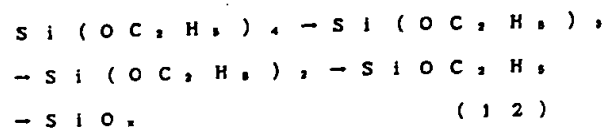
ここで、紫外線照射によるオゾンの光分解速度と、オゾンの熱分解速度とを比較する。熱分解の場合、通常は350～400℃付近でオゾン-TEOSによる良質のシリコン酸化膜形成が認められているが、たとえば350℃を例にとると、オゾンの熱分解速度定数は342 sec^{-1} である。この値と、先に見積った紫外線照射によるオゾンの光分解速度定数が例えば1000 sec^{-1} となる照射条件の場合とを比較すると、オゾンの光分解速度は350℃での熱分解速度の約4倍になる。すなわち、定常状態下でのオゾンの濃度を4倍に維持できるので、TEOSの分解速度も約4倍になり、従って成膜速度も約4倍になり、本発明の目的

は、反応容器形状、光源から照射面に到達する光子密度等の各種条件の制約を受けることは当然である。

以上述べてきた事項が、本発明法が従来の熱分解反応単独のオゾン-TEOS常圧CVD法に比べて成膜速度を向上できることの理論的背景である。

次に、本発明により、シリコン酸化膜の膜質が向上する理由を述べる。

TEOSは、オゾン由来の酸素原子の作用で下式(12)の様に段階的に分解するが、シリコン酸化膜成長表面あるいは成長表面近傍に紫外線を照射すると、気相あるいは基板表面でのオゾンの分解が促進されるので、TEOSの分解が最終ポイントまで進むことになる。従って、純度が非常に高く、膜質に優れるシリコン酸化膜が得られる。



のひとつである成膜速度の向上が実現できる。

さらに、より低温におけるシリコン酸化膜の形成についても述べる。

基板温度が250℃以下の場合、表1から明らかのように、オゾンの熱分解反応は10 sec^{-1} と非常に遅い。従って、従来のオゾン-TEOS常圧CVD法では、このような低温下でのシリコン酸化膜の形成は実用的でなかった。しかし、基板温度が250℃以下であっても、紫外線を照射することにより、2桁～3桁の分解速度の向上が見込める。よって、成膜温度の低下を実現することができる。

上記に加え、従来のオゾン-TEOS常圧CVD法では、熱分解反応は基板周辺の境界付近のみしか生じていなかったのに対し、本発明法では、光の進行する光路内で反応が進行するため、上記以上の反応増進作用が得られる可能性のあることを付加しておく。ただし、これ

一方、一連の反応が最終ポイントまで進まないときは、式(12)に示す様に、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 SiOC_2H_5 などの含炭素・水素の中間体がシリコン酸化膜中に取り込まれる。その結果、シリコン酸化膜中の残留炭素、残留水素の濃度が上昇し、膜質の低下が引き起こされるのである。

続いて、本発明法を具体的に説明する。

本発明で用いる基板は、多結晶シリコン、単結晶シリコン等の半導体材料として用いられているものである。

本発明で用いる容器は、加熱装置、紫外線照射装置、オゾン発生装置、有機シラン化合物気化装置等を備えたものである。

加熱装置は、公知のヒーター等でよいが、前記基板を、シリコン酸化膜形成に通ずる温度(100～600℃程度)に加熱できるものでなければならない。

紫外線照射装置は、オゾンを効率的に分解で

きる光源を有するものであればよい。そのような光源として、例えば低圧水銀灯が挙げられる。また、エキシマーレーザ光のKrF 248nmや、Arイオンレーザの3倍高調波光でもよい。これらは、第1図に示したオゾンの吸収スペクトルのピーク付近の波長の光を発する。

オゾンの分解を直接生じさせるのではなく、酸素分子を2個の酸素原子に分解し、その酸素原子を酸素分子と反応させてオゾンを生成させるような光源を用いてもよい。このような光源としては、例えば、エキシマーレーザのArF光(193nm)あるいは184.9nmの低圧水銀灯があげられる。

オゾン発生装置は、公知のものでよいが、オゾンの発生原理が無声放電によるものが好ましく、高濃度オゾンを生成させるには、特に放電部が高純度セラミックスで覆われた半導体製造用のオゾン発生器が好ましい。

有機シラン化合物気化装置も、公知のもので

リン化合物等を有機シラン化合物に添加してもよい。そのような場合、添加量は2~10%程度が好ましい。これらの化合物も、オゾンの光分解反応によって生成する酸素原子にアタックされ、分解が促進される。

オゾンは、通常は酸素との混合ガスとして供給されるが、オゾン濃度は0.5~7%程度が好ましい。また、流量は0.5~10SLM程度が好ましい。

基板の加熱条件は、配線層に用いた金属の種類によって制約を受ける。例えば、配線層がアルミニウムの場合は350~450℃程度、ポリ-Siの場合はもっと高温も可能であり、350~600℃程度が好ましい。

紫外線の照射は、合成石英窓板を通して反応器外から照射してもよいし、反応器内部に光源を入れてもよい。

なお、本発明では、容器内圧力は限定されないが、通常は1気圧とする。

上記の条件で基板上にシリコン酸化膜を形成

よい。

本発明では、上記の容器内に前記基板を収納し、容器内にガス状の有機シラン化合物とオゾンとを供給し、基板を加熱しながら紫外線を照射する。

有機シラン化合物は、特に限定されないが、アルコキシル基を有するものが好ましい。そのような有機シラン化合物としては、TEOS(テトラエトキシシラン)の他に、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が例示される。有機シラン化合物は、ガス状で容器内に供給されるが、通常はHe、Ar、N₂等のキャリアーガス中に含有せられて供給される。その際の流量は、0.1~10SLM程度が好ましい。

なお、リフローガラスであるPSG、BPSG用のドーピングガスであるトリメチルボレート(B(OCH₃)₃)等の有機ボロンや、トリメチルフォスフェイト(PO(CH₃)₃)、トリメチルフォスファイト(P(OCH₃)₃)等の有機

させると、先に有機シラン化合物がTEOSである場合について説明した理由により、短時間で、膜質の優れたシリコン酸化膜が得られる。

例えば膜厚1μm程度のシリコン酸化膜であれば、加熱温度が約350℃であれば1分間程度、450℃であれば2分間程度で形成される。

本発明によって形成されるシリコン酸化膜の膜質は優れたものであるが、用途によっては、さらに優れた膜質が要求される場合がある。そのような場合は、アニールを行なうとよい。

具体的には、上記の方法、条件で基板上にシリコン酸化膜を形成した後、容器内への有機シラン化合物の供給のみを停止し、他の操作は引続き行なってシリコン酸化膜をアニールするのである。あるいは、シリコン酸化膜の形成が終了して容器外に取り出された基板を、再び容器内に収納し、有機シラン化合物を供給しないこと以外はシリコン酸化膜形成時と同様の操作

を行なって、シリコン酸化膜のアニールを行なうのである。

これにより、オゾンの光分解が進行し、発生する酸素原子が膜中に残留している炭素、水素などと反応して気相成分とし、それらの膜中残留濃度を低下させるために、シリコン酸化膜の残留応力および絶縁耐圧性がさらに向上する。

<実施例>

以下に、実施例により、本発明を具体的に説明する。

(実施例1)

オゾンとTEOSをそれぞれ独立に基板近傍に導入でき、温度可変の基板ホルダーを有し、基板ホルダー上部蓋は合成石英窓を有し、その窓上部に直径110mmの蚊取線香状の形態をした低圧水銀ランプを設置した容器を用意した。

著しく上昇する点の電圧と膜厚から絶縁耐圧を算出した。

②アスペクト比：Si基板上にテストパターンを形成した後に、断面のSEM写真から決定した。

③ステップカバリッジ：成膜を行った後に基板を切断して、断面のSEM像を撮影して、側壁部の膜厚を平坦部の膜厚で割ってその比をステップカバリッジとした。その比が約1.0を○、0.8～約1.0を○、0.8未満を△とした。

④残留応力：Si基板の反りを測定して、これから算出した。

⑤残留炭素および水素：SIMSにより測定をおこなった。

(実施例2)

実施例1と同様の条件で膜厚1.5μmのシリコン酸化膜を形成した。次に、TEOS

この容器内にアルミ配線のテストパターンのついたSiの基板を収納し、下記の条件で容器内にオゾンとTEOSを導入し、基板を350℃に加熱すると共に低圧水銀ランプを点灯して紫外線を照射し、常圧にて、膜厚1.5μmのシリコン酸化膜を形成した。

TEOS気化器温度：65℃

TEOSキャリアーガス流量：

120sccm

O₃ (含オゾン) 流量：7.5SLM

オゾン濃度：3.5%

膜形成時の二酸化シリコンの堆積速度を測定した。また、形成されたシリコン酸化膜について、下記の方法で試験、評価を行なった。

結果は表2に示した。

①絶縁耐圧：Si酸化膜とSi基板表面に1mm²の範囲にAlの電極をスパッタリングにより成膜し、電圧を印加してそれに伴う電流の変化を測定した。電流の

の容器内への導入を停止し、基板加熱温度は450℃とし、他はシリコン酸化膜形成時と同様の条件で30分間アニールを行なった。

これについて、実施例1と同様の試験、評価を行なった。

結果は表2に示した。

(比較例1)

常圧CVD法用の容器を用い、下記の条件にて、SiH₄と酸素を原料として膜厚1.5μmのシリコン酸化膜を形成した。

N₂希釈SiH₄ガス(0.1%)流量：

100sccm

O₂流量：1000sccm

圧力：1気圧

基板温度：450℃

これについて、実施例1と同様の試験、評価を行なった。

結果は表2に示した。

(比較例2)

プラズマ法用の容器を用い、下記の条件に

て、 SiH_4 と N_2O を原料として膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成した。

N_2 希釈 SiH_4 ガス (0.1%) 流量:
500 sccm

N_2O 流量: 1000 sccm
プラズマ電源: RF (13.56 MHz)、
200 W

圧力: 1 Torr

基板温度: 380℃

これについて、実施例1と同様の試験、評価を行なった。

結果は表2に示した。

(比較例3)

プラズマ法用の容器を用い、下記の条件にて、TEOSを原料として膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成した。

TEOS 気化器温度: 65℃

TEOS バブリング用 N_2 流量:
500 sccm

O_2 流量: 500 sccm

を行なった。

結果は表2に示した。

(比較例5)

実施例1と同様の容器を用いた。基板加熱温度を380℃とし、低圧水銀灯は点灯しなかった他は、実施例1と同様の条件で膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成した。

これについて、実施例1と同様の試験、評価を行なった。

結果は表2に示した。

全圧力: 1 Torr

TEOS 分圧: 0.38 Torr

プラズマ電源: RF (13.56 MHz)、
250 W

基板温度: 400℃

これについて、実施例1と同様の試験、評価を行なった。

結果は表2に示した。

(比較例4)

減圧熱CVD法用の容器を用い、下記の条件にて、TEOSを原料として膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成した。

TEOS 気化器温度: 70℃

TEOS バブリング用 N_2 流量:
400 sccm

O_2 流量: 400 sccm

全圧力: 0.6 Torr

TEOS 分圧: 0.3 Torr

基板温度: 740℃

これについて、実施例1と同様の試験、評価

表 2
シリコン酸化膜の特性比較

	注) 膜 形 成 法	生 成 温 度 (℃)	堆 積 速 度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	絶 縁 耐 圧 (MV/cm)	アスペクト比	ス テ ッ プ カ バ リ ッ ジ	残 留 応 力 ($10^8 \text{dyn}/\text{cm}^2$)	残 留 炭 素 残 留 水 素
実施例 1	AP - 光 - ($\text{O}_2 + \text{TEOS}$)	350	0.6	8	1.2	●	0.5 圧縮	無し
実施例 2	AP - 光 - ($\text{O}_2 + \text{TEOS}$) + γ -B	350 +450 (7-8 時)	0.6	9	1.2	●	0.2 圧縮	無し
比較例 1	APCVD - ($\text{SiH}_4 + \text{O}_2$)	450	0.1	5	0.3	△	1.5 圧縮	少し有り
比較例 2	P - ($\text{SiH}_4 + \text{O}_2$)	380	0.25	7	0.3	△	1.5 圧縮	少し有り
比較例 3	P - TEOS	400	0.2	6	0.5	○	2 圧縮	有り
比較例 4	LPCVD - TEOS	740	0.05	7	0.5	○	2 圧縮	有り
比較例 5	AP - ($\text{O}_2 + \text{TEOS}$)	380	0.2	5	0.8	○	3 圧縮	多い

注) APCVD: 常圧CVD法 LPCVD: 減圧熱CVD法 P: プラズマ法

表 2 に示された結果により、下記の事項が明らかとなった。

まず、原料の比較であるが、 SiH_4 系の酸化膜（比較例 1、2）に比較して、TEOS を用いた酸化膜（比較例 3、4、5）は、アスペクト比が大きくなっているにもかかわらず、オーバーハング形状はみられず、かつステップカバリッジは良好であった。また、TEOS を用いた場合の絶縁耐圧および成膜速度は、 SiH_4 系酸化膜形成法による場合と比べて遜色のないものであった。しかし、TEOS を用いた場合、酸化膜の残留応力がかなり大きく、厚く成膜するとクラックが発生すると考えられた。

実施例 1 は、原料は TEOS であるが、オゾン-TEOS 反応を熱と紫外線の両者にて行なったので、アスペクト比 1.2 でも、ステップカバリッジよく二酸化シリコンが堆積し、しかも堆積速度は従来法（比較例）の約 3 倍であった。また、実施例 1 のシリコン酸化膜中に

は、残留炭素・水素が認められず、TEOS の分解が効率的に最終ポイントまで進行したことが示唆された。さらに、絶縁耐圧については、 $8 \text{ MV}/\text{cm}$ であり、ほぼ熱酸化膜の水準に達しており、クラック防止対策上重要である残留応力も低かった。そして、同様の方法で膜厚 $2 \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成した場合も、クラックの発生は認められなかった（データ省略）。

実施例 1 については、シリコン酸化膜の性状をさらに詳細に検討すると共に、半導体装置製造時の後工程（エッチングまで）に供したが、ボイドの発生が見られないことに加え、ウェットエッチングを行なった結果、膜の緻密性にムラのないことが確認された。

実施例 2 は、実施例 1 と同様に成膜を行なった後、アニールを行なったものである。なお、アニール前のシリコン酸化膜の特性は、実施例 1 で得たシリコン酸化膜と同様であった（データ省略）。

表2に示すとおり、実施例1に比べ、シリコン酸化膜の残留応力および絶縁耐圧がさらに向上した。

以上の如く、従来のシリコン酸化膜形成法に比べ、本発明法は成膜速度が著しく大きい。

また、形成されたシリコン酸化膜の膜質も、従来法によるものよりも優れる。

酸化膜は、絶縁耐圧性や残留応力等で示される膜質が優れるので、半導体装置製造工程中のシリコン酸化膜形成時の歩留りが大きく向上する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、オゾンの吸収スペクトルである。

<発明の効果>

本発明により、成膜速度が大きく、膜質に優れるシリコン酸化膜を提供するシリコン酸化膜の形成方法が提供される。

本発明は、より低温でのシリコン酸化膜の形成を可能とする方法であるので、半導体装置の配線層に融点の低い金属を用いた場合にも適用できる。

また、本発明は、成膜速度が大きいので、枚様式装置に適用した際も実用的な製造時間を確保できる。

さらに、本発明によって形成されるシリコン

特許出願人 川崎製鉄株式会社
代理人 弁理士 渡辺 望 稔
同 弁理士 三 和 晴 子

FIG. 1

